

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-180916

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 G 18/42

識別記号

NDX

庁内整理番号

7602-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

⑯ 特 願 昭64-1002

⑰ 出 願 昭64(1989)1月6日

⑱ 発 明 者 田 中 哲 哉 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 エム・ディー化成株式会社研究所内
⑲ 発 明 者 久 米 野 康 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 エム・ディー化成株式会社研究所内
⑳ 発 明 者 吉 沢 茂 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 エム・ディー化成株式会社研究所内
㉑ 出 願 人 エム・ディー化成株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

硬質ポリウレタンフォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイソシアネートとポリオールとを触媒、発泡剤および整泡剤の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、ポリオール成分の10～60重量%が芳香族ポリエステルポリオールであり、該芳香族ポリエステルポリオールは、平均官能基数2.2～3.6、水酸基価200～550であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は樹脂強度、脱型性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関するものである。

硬質ポリウレタンフォームは、その優れた断熱性能から冷蔵庫、ショーケース、保温用倉庫、冷凍倉庫およびケミカルタンク等の断熱材用途に広く用いられている。

<従来の技術>

断熱材用途としての硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫、ショーケースなどに利用する場合、近年の省エネルギー、省資源、消費電力節減の風潮をうけ硬質ポリウレタンフォームには常に断熱性能の向上が要求されてきた。最近さらに、空間の有効利用の観点から外箱寸法をそのままにして有効内容積を広くするため、壁厚すなわち断熱材厚みを薄くする傾向が強くなってきた。

従来からの断熱性能の向上要求に加え、さらに断熱材厚みを薄くしても断熱性能を向上させるべく、硬質ポリウレタンフォームにさまざまな改良が行なわれた。例えば特開昭56-163117は、芳香族アミンポリオールとエステルポリオールとを併用し、従来0.0150～0.0160 kcal/m・hr・℃であった熱伝導率を0.0130～0.0140 kcal/m・hr・℃まで向上させることに成功している。

しかし例えば壁厚を薄くした冷蔵庫を開発するには、断熱性能の向上だけでなく、樹脂強度の向

上も重要な課題である。すなわち、冷蔵庫のコストアップにつながる外箱部分の強度向上よりも断熱材である硬質ポリウレタンフォームの強度を向上させる必要がある。また生産性の向上という観点から、従来より硬質ポリウレタンフォームの脱型性能の向上も重要な検討課題であった。

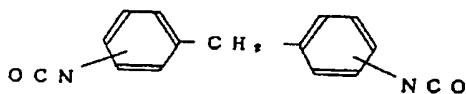
<発明の目的>

本発明の目的は、優れた断熱性能を保持したまま、樹脂強度が高く、かつ生産性の向上に寄与する脱型性の良い硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

そして、本発明の目的は、ポリイソシアネートとポリオールとを触媒、発泡剤および整泡剤の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、ポリオール成分の10～60重量%が芳香族ポリエステルポリオールであり、該芳香族ポリエステルポリオールとしては、平均官能基数2.2～3.6、水酸基価200～550のものを使用することによって達成される。

<発明の構成>

示す構造を持つものである。



ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートは、上記ジフェニルメタンジイソシアネートの重合体でありNCO%が29～33.5であり、粘度2500cps (25℃)以下のものである。これらの変性物としては、カルボジイミド変性物、プレポリマー変性物等がある。カルボジイミド変性物は、公知のリン系触媒を用いてカルボジイミド結合を導入したものであり、プレポリマー変性物は、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させ末端にイソシアネート基を残したものであり、このプレポリマー用ポリオールとしてはポリウレタン樹脂用のすべてのポリオールが使用できる。

本発明において使用する芳香族ポリエステルポリオールは、水酸基価200～550、好ましくは250～450、さらに好ましくは250～3

本発明に使用されるポリイソシアネートとしては、一分子中に2個以上のイソシアネート基を有した有機化合物であって、脂肪族系および芳香族系ポリイソシアネート化合物、さらにこれらの変性物が包含される。脂肪族系ポリイソシアネートとしては例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等があり、芳香族系ポリイソシアネートとしては例えば、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等があり、これらの変性物としては、カルボジイミド変性物、プレポリマー変性物等がある。本発明における好ましいポリイソシアネートは、芳香族系ポリイソシアネートまたは芳香族系ポリイソシアネートの変性物であり、特に好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートおよびこれらの変性物である。これらのポリイソシアネートを以下に具体的に示す。

ジフェニルメタンジイソシアネートは、以下に

50であり、平均官能基数2.2～3.6、好ましくは2.2～3.0である。

水酸基価が200未満、または平均官能基数が3.6を超えるものは、粘度が高くなり取扱が困難となる。また水酸基価が550を超えるもの、または平均官能基数が2.2未満では得られるポリウレタンフォームの熱伝導率、強度、脱型性が低下してしまう。

芳香族ポリエステルポリオールの製造方法としては、例えば以下の5種類があげられる。

- ① 芳香族ポリカルボン酸もしくはその酸無水物と2官能および3官能のアルコールとを、常圧下、150～300℃の高温でエステル化反応させ芳香族ポリエステルポリオールを得る。その際触媒は使用しても、しなくても良く、使用する場合は公知のエステル化触媒もしくはエステル交換触媒である酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、アルキルスズ等を使用できる。
- ② 芳香族ポリカルボン酸とアルキレンオキシドとを、カルボン酸1モルに対してアルキレン

オキサイド2モル未満で反応させ、その後3官能アルコールもしくは3官能、2官能アルコールの混合物を①と同様に反応させ芳香族ポリエステルポリオールを得る。

- ③ 芳香族ポリカルボン酸無水物と3官能アルコールもしくは3官能、2官能アルコールの混合物とを、カルボン酸1モルに対してアルコール0.3モル以上2モル未満で反応させ、その後アルキレンオキサイドを付加し芳香族ポリエステルポリオールを得る。

- ④ ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂を3官能アルコールもしくは3官能、2官能アルコールの混合物にて解重合し芳香族ポリエステルポリオールを得る。

- ⑤ ①②④の芳香族ポリエステルポリオールにさらにアルキレンオキサイドを付加する。

これらの反応において平均官能基数は、各原料の仕込量、得られた芳香族ポリエステルポリオールの生成量、反応溜出物量等より求められる。

使用する芳香族ポリカルボン酸としては、フタ

ル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの酸無水物がある。

使用する2官能アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、キシレンジオール等がある。

使用する3官能アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン等がある。

本発明において芳香族ポリエステルポリオールの使用割合は、全ポリオール中10～60重量%、好ましくは20～40重量%である。芳香族ポリエステルポリオールの使用割合が10重量%未満では、熱伝導率、樹脂強度、膜型性等の物性が出ず、逆に使用割合が60重量%を超えると、ポリオールの粘度が高くなってしまい取扱が困難となるか、フォームの脆性等が悪くなってしまう。

本発明において、芳香族ポリエステルポリオールと併用して使用できるポリオールは、通常ウレタン原料として使用される全てのポリオールが使

用出来る。通常ウレタン原料として使用されるポリオールは、例えばエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、シュガーポリオール、トルエンジアミンポリオール等、エステルポリオールとしては、脂肪族エステルポリオール等である。そしてこれらのエーテルポリオール、脂肪族エステルポリオールは併用してもかまわない。

本発明に使用される触媒としては、通常ポリウレタンフォームの製造に使用される全ての触媒が使用できる。例えばN, N, N', N'-テトラメチル・ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-1, 3-ブタンジアミン等がある。

本発明に使用される発泡剤としては、ポリウレタンフォーム、ポリイソシアヌレートフォームの製造に使用される全ての発泡剤が使用できる。例えば低沸点不活性溶剤としてトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のフロン系化合物等、反応によってガスを発生するものとし

て水、酸アミド、ニトロアルカン等、熱分解しガスを発生するものとして重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等がある。これらのうちで好ましい発泡剤としては、フロン系発泡剤、特に好ましくはトリクロロフルオロメタンである。

本発明に使用される整泡剤は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系界面活性剤のいずれを使用してもよいが、好ましくは、ノニオン系のシリコーン界面活性剤がよい。シリコーン界面活性剤としては、例えば日本ユニカー社、トーレ・シリコーン社、信越シリコーン社、東芝シリコーン社のL-501, L-5420, F-305, F-114, SH-190, SH-193, TFA-4200等がある。

上記以外に、必要に応じて他の助剤を添加してもよい。これらの助剤としては、リンおよび/またはハロゲン含有有機化合物、ハロゲン含有樹脂、酸化アンチモンなどの添加型難燃剤、顔料、染料などの着色粉末、ガラス繊維、カーボンファイバー、アルミナフィラーなどの繊維状フィラー、タ

ルク、グラファイト、メラミン、白土、水酸化アルミニウムなどの粒状フィラーその他の無機増量剤や有機溶媒などが挙げられる。

上記の種々の原料を用いてポリウレタンフォームを製造するには、NCO/OH当量比は1.00～1.35、好ましくは1.03～1.15で行う。得られるフォームの脆性等が問題にならないかぎりイソシアネート結合の導入はさしつかえない。

これらの各原料から硬質ポリウレタンフォームを製造するには、各原料を通常は15～25℃の温度で混合攪拌すればよい。この際各原料は、互いに反応しないもの同士をあらかじめ混合しておいてもよいし、おのおのを順次混合していてもよい。

<実施例>

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下実施例において使用した各原料を示す。

○芳香族ポリエステルポリオール(Ⅰ)～(Ⅲ)：

(Ⅰ) 無水フタル酸148gと、プロピレングリ

コール76.0g、ジプロピレングリコール80.4g、グリセリン36.8gを四つ口フラスコに仕込み攪拌しつつ昇温し200～230℃で反応させた。得られた芳香族ポリエステルポリオールは、水酸基価325、粘度50000cps/25℃、平均官能基数2.4であった。

(Ⅱ) 無水フタル酸148gと、ジエチレングリコール108.7g、グリセリン94.3gとを四つ口フラスコに仕込み、攪拌しつつ昇温し200～230℃で反応させた。得られた芳香族ポリエステルポリオールは、水酸基価432、粘度6000cps/25℃、平均官能基数3.0であった。

(Ⅲ) 無水フタル酸148gと、ジエチレングリコール217.3gとを、四つ口フラスコに仕込み、攪拌しつつ昇温し200～230℃で反応させた。得られた芳香族ポリエステルポリオールは、水酸基価315、粘度2000cps/25℃、平均官能基数2.0であった。

○脂肪酸ポリエステルポリオール：アジピン酸146gとジエチレングリコール217.3gとを四

つ口フラスコに仕込み、攪拌しつつ昇温し200～230℃で反応させた。得られた脂肪族ポリエステルポリオールは、水酸基価325、粘度500cps/25℃、平均官能基数2.0であった。

○ポリエーテルポリオール：シュガーにプロピレノキサイドを付加し、水酸基価450、粘度7000cps/25℃のポリオールを製造した。

○ポリイソシアネート：PAPI-135(商品名；ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、NCO%；31.3、エム・ディー化成社製)

○触媒：テトラメチルヘキサジアミン

○整泡剤：シリコン界面活性剤L-5420(日本ユニカ社製)

○発泡剤：フロソ系発泡剤フロソR-11E(旭硝子(株)社製)

実施例1～3、比較例1～3

前述のポリイソシアネートとポリオールプレミックス(ポリイソシアネート以外の各原料を全て均一に混合したもの)とを、室温にて攪拌混合

ハンドドリルにて混合クリームタイム前に、40℃の温度に設定した30×60×5cmのモールドに流し込み硬化ポリウレタンフォームパネルを製造した。脱型時間は、攪拌開始後4分である。各物性は、硬質ポリウレタンフォームパネル製造の翌日に図-1に示されるようなサンプリング図に従ってサンプリングし測定した。各処方及び物性値を表1に示す。



表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポ リ オ ー ル 部	芳香族ポリエステルポリオール I (2.4)*1	40	20	0	0	0	0
	芳香族ポリエステルポリオール II (3.0)	0	0	40	0	0	0
	芳香族ポリエステルポリオール III (2.0)	0	0	0	40	0	0
	脂肪族ポリエステルポリオール (2.0)	0	0	0	0	40	0
	ポリエーテルポリオール	60	80	60	60	60	100
そ の 他 部	水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	L-5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	テトラメチルヘキサジアミン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.1
	フロン R-11E	45	45	45	45	45	45
	PAPI-135	137	137	137	137	137	137
物 性	ゲルタイム (SEC)	55	55	55	55	55	55
	自由発泡密度 *2 (kg/m ³)	21.0	21.1	21.0	20.9	21.2	21.0
	樹脂強度 *3 (kg/cm ²)	1.26	1.20	1.27	1.00	0.98	0.97
	脱型性 (膨張) *4 (%)	0.8	0.8	0.9	2.7	4.1	0.2
	熱伝導率 × 10 ⁻⁴ *5 (kcal/mhr℃)	138	139	136	144	158	158
	耐寒寸法変化率 *6 (%)	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	1.3

- * 1 () 内はポリオールの官能基数
 * 2 自由発泡密度: 内寸法 200 × 200 × 200 mm 材質ベニア板
 * 3 樹脂強度: 発泡方向に対して水平方向の圧縮強度 (4 点の平均)
 * 4 脱型性: モールドから脱型 1 時間後の中心部の膨張率 (5 点の平均)
 * 5 熱伝導率: 200 × 200 × 200 mm、平均温度 23.8℃、アナコン 88 型 (2 点の平均)
 * 6 耐寒寸法変化率: 100 × 100 × 50 mm、-30℃ × 24 時間、厚さ方向変化率 (4 点の平均)

< 発明の効果 >

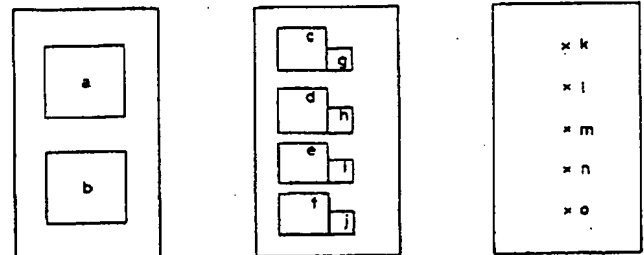
実施例からわかるように本発明によると断熱性能は保持したまま樹脂強度が高く、脱型性の良い硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図-1 は実施例、及び比較例で得られた硬質ポリウレタンフォームパネルの物性を測定する際のサンプリング図を示し、各々の記号は以下のことを示す。

- a, b : 熱伝導率のサンプル
 c, d, e, f : 耐寒寸法変化率のサンプル
 g, h, i, j : 圧縮強度のサンプル
 k, l, m, n, o : 脱型性 (膨張率) 測定点

図-1



出 願 人 エム・ディー化成株式会社
 代 理 人 弁理士 長谷川 一
 ほか 1 名

<p>90-257620/34 M D KASEI KK</p> <p>A25</p> <p>MDKA-06.01.89 *JO 2180-916-A</p> <p>06.01.89-JP-001002 (13.07.90) C08q-18/42</p> <p>Hard polyurethane foam prodn. obtd. by reacting polyisocyanate(s) with polyol contg. specific amt. of aromatic polyester polyol in presence of catalysts, etc. C90-111650</p>	<p>A(12-S2, 12-S2E)</p>
<p>Hard polyurethane foams are produced by reacting (1) polyisocyanates with (2) polyol component contg. 10-60 wt. % of aromatic polyesterpolyols having an average functional gp. number of 2.2-3.6 and an OH value of 200-550 in the presence of (3) catalysts, (4) foaming agents and (5) foam stabilisers.</p> <p><u>USE /ADVANTAGE</u> The hard polyurethane foams have high resin strength and fine demoulding property in addn. to good adiabatic property.</p> <p><u>EMBODIMENT</u> (2) contain pref. 20-40 wt. % of aromatic polyesterpolyols. (4) are pref. freon type foaming agents, partic. trichlorofluoromethane. (5) are pref. nonion type silicone surfactants.</p>	<p><u>EXAMPLE</u> 137 pts.wt. of polymethylene-polyphenylene-polyisocyanate and polyol premix prepd. by mixing homogeneously 40 pts.wt. of aromatic polyesterpolyol obtd. by reacting 148g of phthalic anhydride, 76g of propylene glycol, 80.4g of dipropylene glycol and 36.8g of glycerine at 200-230°C (average number of functional gp. = 2.4), 60 pts.wt. of polyetherpolyol (OH value 450, viscosity 7000 cp at 25°C), 1.5 pt. wt. of water, 1.5 pt.wt. of silicone surfactant, 3.0 pts.wt. of tetramethylhexanediamine and 45 pts.wt. of a freon foaming agent were mixed at room temp.</p> <p>The mixt. was poured into a mould held at 40°C before it reached cream time and cured. Its gel time was 55 secs. The contents were demoulded in 4 mins. after initiation of stirring. The expansion rate of the central part of the prod. determined 1 hr. after demoulding was 0.8% (average of 5 samples). (5ppW136CGDwgNo0/1).</p>

J02180916-A